

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



02 D O  
#4  
7-900  
Payton

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): SAWAZAKI et al.

Appln. No.: 09 | 522,832  
Series Code ↑ | ↑ Serial No.

Group Art Unit: Unknown

Filed: March 10, 2000

Examiner: Unknown

Title: GROUP 111 NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR  
LIGHT-EMITTING DEVICE

Atty. Dkt. PMS 257760

T36120877M/KOH

M#

Client Ref

Date: April 11, 2000

**SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND  
PRIORITY DOCUMENT IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365 this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
11-090719	Japan	March 31, 1999

Respectfully submitted,

**Pillsbury Madison & Sutro LLP**  
**Intellectual Property Group**

1100 New York Avenue, NW  
Ninth Floor  
Washington, DC 20005-3918  
Tel: (202) 861-3000  
Atty/Sec: PWG/nmw

By Peter W. Gowdey  
Atty:

Reg. No. 25872

Sig:

[Signature] 39045

Fax:

(202) 822-0944

Tel:

(202) 861-3078



本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月31日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第090719号

出 願 人

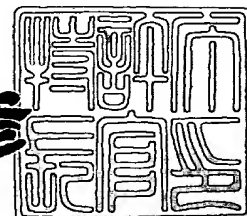
Applicant (s):

豊田合成株式会社

2000年 3月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014648

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99004TG

【提出日】 平成11年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 沢崎 勝久

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 浅井 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

    【氏名】 兼山 直樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000241463

    【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

    【代表者】 堀籠 登喜雄

【代理人】

    【識別番号】 100087723

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤谷 修

    【電話番号】 052-363-2558

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007445

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005344

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物系化合物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 井戸層とバリア層とが交互に積層された、多重量子井戸構造の発光層を備えた III族窒化物系化合物半導体発光素子において、

前記発光層に接して設けられる n 型クラッド層を前記バリア層の膜厚よりも厚くした

ことを特徴とする III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記 n 型クラッド層の膜厚が、

100 Å 以上である

ことを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記 n 型クラッド層の膜厚が、

500 Å 以下である

ことを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記 n 型クラッド層の発光層とは反対の面に接して中間層を備えた

ことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記中間層は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) より形成されている

ことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項6】 前記中間層は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) より形成されている

ことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の III族窒化物系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高光度の III族窒化物系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

図2は、従来技術による III族窒化物系化合物半導体発光素子200の構造を示した模式的断面図である。

本 III族窒化物系化合物半導体発光素子200は、基板上に III族窒化物系化合物半導体から成る層が積層された従来の発光素子の代表的なものの1つと考えられる。

【0003】

本 III族窒化物系化合物半導体発光素子200は、サファイア基板11を基板とし、その上に、窒化アルミニウム(AlN)より成るバッファ層12、シリコン(Si)ドープのGaNから成る高キャリア濃度 $n^+$ 層13、中間層14、GaNから成るn型クラッド層15上にGaInNから成る井戸層161とGaInNから成るバリア層162とが交互に積層された多重量子井戸構造(MQW)の発光層16、p型AlGaInから成るp型クラッド層18、及び、p型GaInNから成るp型コンタクト層19が順次積層されたものである。

【0004】

上記の発光素子200においては、各バリア層162の膜厚は、それぞれ概ね70～80Å程度と、略均一になっており、更に、色純度の向上の観点から、InGaInNより成る中間層14を設けると共に、バリア層162と同じ膜厚で同じ組成のn型クラッド層15を形成していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の発光素子200等の従来の III族窒化物系化合物半導体発光素子においては、発光層16の下側のn型クラッド層15の膜厚が、バリア層162の膜厚と略同じため、発光層16の高キャリア濃度 $n^+$ 層13側へのキャリアの閉じ込め効果が十分には得られず、色純度は非常に良好であるものの、発光効率が低いという問題があった。

【0006】

本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、色純度を維持しつつ、発光層の高キャリア濃度  $n^+$  層側へのキャリアの閉じ込め効果を十分に確保することにより、高光度の発光素子を提供することである。

また、本発明の更なる目的は、上記のキャリアの閉じ込め効果をもたらす本発明の  $n$  型クラッド層と中間層との相乗効果により、更に、より高光度の発光素子を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するためには、以下の手段が有効である。

即ち、第1の手段は、井戸層とバリア層とが交互に積層された多重量子井戸構造の発光層を備えた III 族窒化物系化合物半導体発光素子において、発光層に接して設けられる  $n$  型クラッド層をバリア層の膜厚よりも厚くすることである。

【0008】

また、第2の手段は、上記の第1の手段において、 $n$  型クラッド層の膜厚を 100 Å 以上とすることである。

【0009】

また、第3の手段は、上記の第1の手段において、 $n$  型クラッド層の膜厚を 500 Å 以下とすることである。

【0010】

また、第4の手段は、上記の第1乃至第3のいずれか1つの手段において、 $n$  型クラッド層の発光層とは反対の面に接して中間層を備えることである。

【0011】

また、第5の手段は、上記の第1乃至第4のいずれか1つの手段において、中間層を  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) より形成することである。

【0012】

また、第6の手段は、上記の第1乃至第4のいずれか1つの手段において、中間層を  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ ) より形成することである。

以上の手段により、前記の課題を解決することができる。

【0013】

## 【作用及び発明の効果】

本発明の手段によれば、多重量子井戸構造の発光層 16 に接して、バリア層より膜厚の厚い n 型クラッド層 15 が構成されるため、発光に寄与するキャリアが、発光層 16 から高キャリア濃度  $n^+$  層 13 側に逃げ難くなる。即ち、この n 型クラッド層 15 により、キャリアに対する閉じ込め効果が十分に得られるため、発光効率が向上する。

## 【0014】

また、上記の n 型クラッド層 15 の膜厚は、100 Å 以上が望ましく、更に、より望ましくは、150～500 Å がよい。膜厚が 100 Å よりも薄いと、膜厚が薄過ぎてキャリアを確実に発光層に閉じ込めておくことが難しくなる。また、膜厚が 500 Å よりも厚くなると、色純度が悪化する。また、生産性の面でも、n 型クラッド層 15 の膜厚は、500 Å 以下が望ましい。

## 【0015】

更に、n 型クラッド層の直下に中間層を備えれば、より高輝度の発光素子を実現できる。この中間層を形成する半導体としては、GaInN が良い。

## 【0016】

また、この発光素子の発光強度は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  より成る中間層のインジウム (In) 組成比  $x$  と強い相関を持つ。上記の発光素子 100 の発光強度は、インジウム (In) 組成比  $x$  が、ほぼ 0.03 の辺りで鋭いピークを持っており、「 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 」の範囲において高光度を示す。

## 【0017】

インジウム組成比  $x$  が 0.01 よりも小さいと、発光光度が落ちる。また、インジウム組成比  $x$  が 0.05 よりも大きくなるとインジウムが多過ぎて中間層の結晶性が劣化するため、それ以降に積層される各半導体層が良質に形成されなくなり、発光光度が落ちる。

## 【0018】

尚、本発明における III 族窒化物系化合物半導体とは、一般式として  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) で示されるものであるが、更に III 族元素としてボロン (B)、タリウム (Tl) を含んでも良く、ま



た、窒素 (N) の一部をリン (P)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) で置き換えても良い。

従って、III族窒化物系化合物半導体発光素子におけるバッファ層、バリア層、井戸層、クラッド層、コンタクト層、中間層、キャップ層などの各層は、例えば、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  や、 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  等の、任意の混晶比の4元、3元、2元系の  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) より形成しても良い。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

図1は、サファイア基板11上に形成されたIII族窒化物系化合物半導体で形成された発光素子100の模式的な断面構成図である。基板11の上には窒化アルミニウム (AlN) から成る膜厚約25nmのバッファ層12が設けられ、その上にシリコン (Si) ドープのGaN から成る膜厚約4.0  $\mu\text{m}$  の高キャリア濃度  $n^+$  層13が形成されている。この高キャリア濃度  $n^+$  層13の上にノンドープの  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) から成る膜厚約3000 Å の中間層14が形成されている。

#### 【0020】

そして、中間層14の上には、膜厚約250 Å のGaN から成るn型クラッド層15が積層され、その上に、膜厚約30 Å の  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$  から成る井戸層161と、膜厚約70 Å のGaN から成るバリア層162とが交互に積層された多重量子井戸構造 (MQW) の発光層16が形成されている。井戸層161は計3層、バリア層162は計2層である。発光層16の上には膜厚約70 Å のGaNキャップ層が形成され、その上にp型  $\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$  から成る膜厚約300 Å のp型クラッド層18が形成されている。さらに、p型クラッド層18の上にはp型GaN から成る膜厚約100nm のp型コンタクト層19が形成されている。

#### 【0021】

又、p型コンタクト層19の上には金属蒸着による透光性の正電極20Aが、 $n^+$  層13上には負電極20Bが形成されている。透光性の正電極20Aは、p型コンタクト層19に接合する膜厚約15 Å のコバルト (Co) と、C に接合する膜厚

約60Åの金(Au)とで構成されている。負電極20Bは膜厚約200Åのバナジウム(V)と、膜厚約1.8 μmのアルミニウム(Al)又はAl合金で構成されている。正電極20A上の一部には、CoもしくはNiとAu、Al、又は、それらの合金から成る膜厚約1.5 μmの電極パッド21が形成されている。

#### 【0022】

次に、この発光素子100の製造方法について説明する。

上記発光素子100は、有機金属気相成長法(以下「MOVPE」と略す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、キャリアガス(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)、トリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH<sub>4</sub>)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「CP<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

#### 【0023】

まず、有機洗浄により洗浄したa面を主面とした単結晶の基板11をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を反応室に流しながら温度1100℃で基板11をベーキングした。

次に、基板11の温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>及びTMAを供給してAlNのバッファ層12を約25nmの膜厚に形成した。

#### 【0024】

次に、基板11の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、TMG及びシランを供給し、膜厚約4.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層13を形成した。

次に、基板11の温度を850℃にし、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、TMG及びTMIを供給して、膜厚約3000ÅのIn<sub>0.03</sub>Ga<sub>0.97</sub>Nから成る中間層14を形成した。

#### 【0025】

上記の中間層14を形成した後、基板11の温度は850℃のままにし、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>及びTMGを供給して、膜厚約250ÅのGaNから成るn型クラッド層15を形成した。

その後、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、TMG及びTMIを供給して、膜厚約30ÅのGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>

N から成る井戸層 161 を形成した。次に、n 型クラッド層 15 と同一条件で、膜厚約 70 Å の GaN から成るバリア層 162 を形成した。

更に、井戸層 161 を 2 層、バリア層 162 を 1 層、各々同一条件で交互に形成して、MQW 構造の発光層 16 を形成した。更に、発光層 16 上にバリア層 162 と同一条件で 70 Å よりも厚くキャップ層 17 を形成した。

#### 【0026】

次に、基板 11 の温度を 1150℃ に保持し、 $N_2$  又は  $H_2$ 、 $NH_3$ 、TMG、TMA 及び  $CP_2Mg$  を供給して、膜厚約 300 Å、マグネシウム (Mg) をドーピングした p 型  $Al_{0.12}Ga_{0.88}N$  から成る p 型クラッド層 18 を形成した。

次に、基板 11 の温度を 1100℃ に保持し、 $N_2$  又は  $H_2$ 、 $NH_3$ 、TMG 及び  $CP_2Mg$  を供給して、膜厚約 100 nm、Mg をドーピングした p 型 GaN から成る p 型コンタクト層 19 を形成した。

#### 【0027】

次に、p 型コンタクト層 19 の上にエッチングマスクを形成し、所定領域のマスクを除去して、マスクで覆われていない部分の p 型コンタクト層 19、p 型クラッド層 18、発光層 16、中間層 14、 $n^+$  層 13 の一部を塩素を含むガスによる反応性イオンエッチングによりエッチングして、 $n^+$  層 13 の表面を露出させた。

次に、以下の手順で、 $n^+$  層 13 に対する負電極 20B と、p 型コンタクト層 19 に対する透光性の正電極 20A とを形成した。

#### 【0028】

(1) フォトリソグレイスを塗布し、フォトリソグラフィにより  $n^+$  層 13 の露出面上の所定領域に窓を形成して、 $10^{-4}$  Pa オーダー以下の高真空中に排気した後、膜厚約 200 Å のバナジウム (V) と膜厚約  $1.8 \mu m$  の Al を蒸着した。次に、フォトリソグレイスを除去する。これにより  $n^+$  層 13 の露出面上に負電極 20B が形成される。

(2) 次に、表面上にフォトリソグレイスを一様に塗布して、フォトリソグラフィにより、p 型コンタクト層 19 の上の電極形成部分のフォトリソグレイスを除去して、窓部を形成する。

(3) 蒸着装置にて、フォトレジスト及び露出させた p 型コンタクト層 19 上に、 $10^{-4}$  Pa オーダ以下の高真空に排気した後、膜厚約 15 Å の Co を成膜し、この Co 上に膜厚約 60 Å の Au を成膜する。

## 【0029】

(4) 次に、試料を蒸着装置から取り出し、リフトオフ法によりフォトレジスト上に堆積した Co、Au を除去し、p 型コンタクト層 19 上に透光性の正電極 20 A を形成する。

(5) 次に、透光性の正電極 20 A 上の一部にボンディング用の電極パッド 21 を形成するために、フォトレジストを一様に塗布して、その電極パッド 21 の形成部分のフォトレジストに窓を開ける。次に、Co もしくは Ni と Au、Al、又は、それらの合金を膜厚 1.5  $\mu$ m 程度に、蒸着により成膜させ、(4) の工程と同様に、リフトオフ法により、フォトレジスト上に堆積した Co もしくは Ni と Au、Al、又はそれらの合金から成る膜を除去して、電極パッド 21 を形成する。

## 【0030】

(6) その後、試料雰囲気真空ポンプで排気し、 $O_2$  ガスを供給して圧力 3 Pa とし、その状態で雰囲気温度を約 550°C にして、3 分程度、加熱し、p 型コンタクト層 19 と正電極 20 A との合金化処理、 $n^+$  層 13 と負電極 20 B との合金化処理を行った。

このようにして、発光素子 100 を形成した。

## 【0031】

また、主波長が 510 nm から 530 nm の緑色発光の III 族窒化物系化合物半導体発光素子では、p 型クラッド層 18 の膜厚は、180 Å から 500 Å の範囲で比較的高い光度を示すことが、実験の結果より判っている。p 型クラッド層 18 の膜厚は、より望ましくは、240 Å から 360 Å の範囲が最適であり、この範囲において最も高い発光出力を得られる。

## 【0032】

更に、主波長が 460 nm から 475 nm の青色発光の III 族窒化物系化合物半導体発光素子では、p 型クラッド層 18 の膜厚は、90 Å から 390 Å の範囲で比較的高い光度を示すことが、実験の結果より判っている。p 型クラッド層 1

8の膜厚は、より望ましくは、120 Åから300 Åの範囲が最適であり、この範囲において最も高い発光出力を得られる。

#### 【0033】

また、p型にドーピングされた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ より成るp型クラッド層18のアルミニウム(Al)組成比 $x$ は、0.10~0.14が望ましい。0.10よりも小さいと、キャリアを発光層に閉じ込めておくことが難しくなるため発光出力が低くなり、0.14よりも大きいと、結晶の格子定数の違いにより発光層に及ぼす応力が大きくなるため発光出力が低くなる。

#### 【0034】

なお、上記の実施例では、発光素子100の発光層16は、2周期のMQW構造としたが、発光層の周期数は、特に限定されるものではない。即ち、本発明は、任意の周期数を持つIII族窒化物系化合物半導体発光素子に対して適用することができる。

#### 【0035】

また、バリア層、井戸層、クラッド層、コンタクト層、その他の層は、任意の混晶比の4元、3元、2元系の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )としても良い。

#### 【0036】

又、p型不純物としてMgを用いたがベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)等のII族元素を用いることができる。

又、本発明は発光素子のみならず受光素子にも利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の具体的な実施例に係わるIII族窒化物系化合物半導体発光素子100の構造を示した模式的断面図。

##### 【図2】

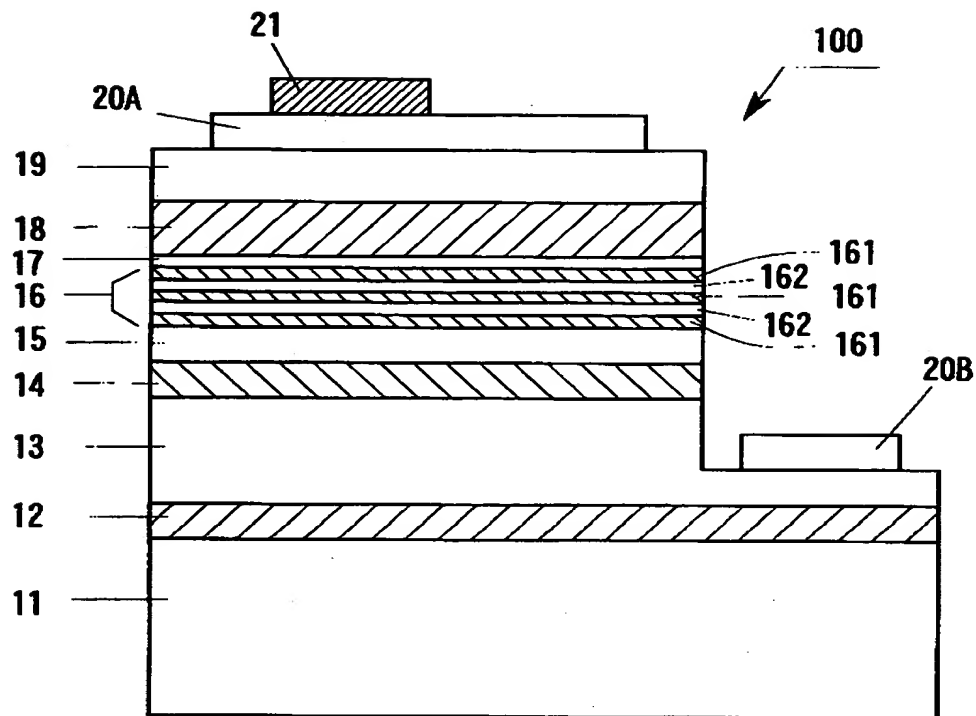
従来技術によるIII族窒化物系化合物半導体発光素子200の構造を示した模式的断面図。

#### 【符号の説明】

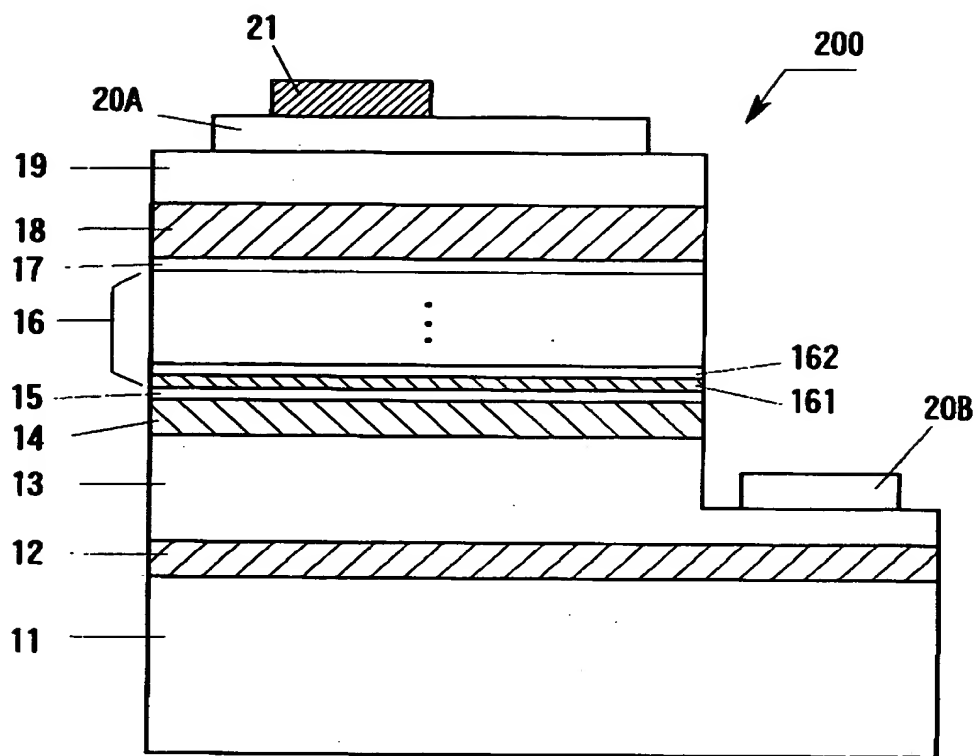
11	…	サファイア基板
12	…	バッファ層
13	…	高キャリア濃度 $n^+$ 層
14	…	中間層
15	…	n型クラッド層
16	…	発光層
161	…	井戸層
162	…	バリア層
17	…	キャップ層
18	…	p型クラッド層
19	…	p型コンタクト層
20A	…	正電極
20B	…	負電極
21	…	電極パッド
100	…	発光素子

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な製造工程の変更だけで、高キャリア濃度  $n^+$  層側へのキャリアの閉じ込め効果を十分に確保する。

【解決手段】 サファイア基板 11 の上には窒化アルミニウム (AlN) から成る膜厚約 25nm のバッファ層 12 が設けられ、その上にシリコン (Si) ドープの GaN から成る膜厚約 4.0  $\mu\text{m}$  の高キャリア濃度  $n^+$  層 13 が形成されている。この高キャリア濃度  $n^+$  層 13 の上には、ノンドープの  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) から成る膜厚約 3000 Å の中間層 14 が形成されている。次に、膜厚約 250 Å の GaN から成る n 型クラッド層 15 が積層され、更に、n 型クラッド層 15 の上には、膜厚約 30 Å の  $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$  から成る井戸層 161 が計 3 層、膜厚約 70 Å の GaN から成るバリア層 162 が計 2 層交互に積層され、これにより、2 周期の多重量子井戸 (MQW) 構造の発光層 16 が形成されている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000241463]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

氏 名 豊田合成株式会社